

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2856933号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月10日

(24) 登録日 平成10年(1998)11月27日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 2 2 B 13/00

C 2 2 B 13/00

11/00

11/04

19/00

19/22

請求項の数9 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-67820

(22) 出願日 平成3年(1991) 2月16日

(65) 公開番号 特開平7-90404

(43) 公開日 平成7年(1995) 4月4日

審査請求日 平成6年(1994) 8月2日

(31) 優先権主張番号 9 0 0 7 7 9

(32) 優先日 1990年2月16日

(33) 優先権主張国 フィンランド (F I)

(73) 特許権者 591064047

オウトクンプ オサケイティオ ユルキ
ネン

OUTOKUMPU OSAK YHT
I O

フィンランド共和国 02200 エスポー、
リイヒトントウンティエ 7

(72) 発明者 シグムンド ベダー フグレバーク

フィンランド共和国 20100 トゥルク、
エエリキンカトゥ 20 シー 49

(72) 発明者 アイモ エンシオ ヤルピネン

フィンランド共和国 67200 コッコラ、
ポッペリティエ 11

(74) 代理人 弁理士 香取 孝雄

審査官 小柳 健悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化亜鉛含有原料を処理するための湿式冶金方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿式冶金による亜鉛生産に関連して鉛、
金および銀を回収する方法において、該方法は、
亜鉛精鉱の一部分を焙焼し、該焙焼後の亜鉛精鉱に含ま
れる酸化亜鉛を中性浸出により溶解するとともに硫酸亜
鉛溶液を生成して、該生成された硫酸亜鉛溶液を亜鉛電
解処理工程に送り、

前記焙焼後の亜鉛精鉱に含まれる非溶解亜鉛フェライト
を大気条件の下で強酸浸出し、該強酸浸出は、前記電
解処理工程において生成され返し酸として該強酸浸出へ供
給される硫酸によって行なわれ、該強酸浸出の残渣は前
記鉛、金および銀を含み、該強酸浸出においては、亜鉛
精鉱がバルク精鉱または通常の亜鉛精鉱の形で加えら
れ、該加えられた精鉱に含まれる硫化物を、三価鉄によ
り酸化して硫酸塩およびイオウ元素にし、該三価鉄は、

2

前記フェライトを浸出することにより、および硫酸第一
鉄を酸素によって酸化することにより得られ、
該強酸浸出により得られた残渣は、少なくとも前記イオ
ウ元素、硫酸鉛、ならびに前記精鉱に含有されていた前
記金および銀を含み、該残渣から前記鉛、金および銀
を、溶鉱炉を用いて溶解する乾式冶金方法または浮選に
より回収し、

前記強酸浸出で作り出された溶液は、赤鉄鋼の形で鉄を
得るために、オートクレーブで処理されることを特徴と
する硫化亜鉛含有原料を処理するための湿式冶金方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法において、前記強
酸浸出は2段階で行なわれ、

第1の段階では、中性浸出で得られた残渣のフェライト
が返し酸により浸出され、その作り出された溶液は第2
の段階へ導入され、そこで該溶液に含有されている二価

鉄を酸化して三価第二鉄にするために酸素も供給され、さらに該三価第二鉄はこの第2の段階で供給されるバルク精鉱および（または）亜鉛精鉱を酸化させ、第2段階で生じた残滓は第1段階に戻され、そこでフェライトの浸出で生じた第二鉄は、第2段階で酸化されずに残っていたバルク精鉱および（または）亜鉛精鉱の硫化物を酸化して硫酸塩にし、第1段階で生じた残滓は、前記イオウ元素、硫酸鉛、ならびに前記精鉱に含有されていた前記金および銀を含み、該残渣から前記鉛、金および銀を、溶鉱炉を用いて溶解する乾式冶金方法または浮選により回収することを特徴とする湿式冶金方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の方法において、前記強酸浸出の第1段階に、フェライトを溶解するための返し酸を投入して硫酸含有量を50～90 g/lの範囲内に調節することを特徴とする湿式冶金方法。

【請求項4】 請求項1、2または3に記載の方法において、前記強酸浸出の第2段階にバルク精鉱および（または）亜鉛精鉱および酸素を投入し、この段階での硫酸含有量を10～25 g/lの範囲内に調節することを特徴とする湿式冶金方法。

【請求項5】 請求項4に記載の方法において、前記強酸浸出の第2段階の最後において該浸出処理に投入される精鉱の量は、最初に投入されたバルク精鉱および（または）亜鉛精鉱の量よりも少ないことを特徴とする湿式冶金方法。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の方法において、前記強酸浸出における第二鉄の含有量を10 g/l以下に保つことを特徴とする湿式冶金方法。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の方法において、前記強酸浸出に投入されるバルク精鉱および（または）亜鉛精鉱を黄鉄鉱の分解および全有機物の除去のために予熱することを特徴とする湿式冶金方法。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかに記載の方法において、前記強酸浸出で得られた残滓を鉛、金および銀の回収のために浮選することを特徴とする湿式冶金方法。

【請求項9】 請求項1ないし7のいずれかに記載の方法において、溶鉱炉を用いて溶解する乾式冶金方法に従って、前記強酸浸出で得られた残滓を処理して、鉛、金および銀を回収することを特徴とする湿式冶金方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、湿式冶金方法による亜鉛生産に関連して種々の貴重な材料を回収するための方法である。この方法はとくに、種々の原料を大気条件の下で行なわれる処理の様々な段階に投入するのに適している。

【0002】

*【従来の技術】電解亜鉛処理工程では、その主な反応体として硫化亜鉛精鉱を焙焼して得た酸化生成物、すなわち亜鉛か焼物を使用する。これに含有される亜鉛は主として酸化物（酸化亜鉛）であり、さらに、かなりの程度のフェライト（ $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）と、ある程度の硫酸塩（ ZnSO_4 ）とを含む。か焼物の亜鉛含有量はだいたい50～65 %以内、鉄含有量は3～12 %以内、そしてさらに鉛、銀および金などの貴重な金属類が含まれている。複合精鉱とバルク精鉱はとくに鉛、金、銀を含有する。

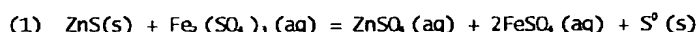
10 【0003】世界における鉛のかかなりの部分は、先ず亜鉛か焼物を弱硫酸で分離浸出にかけ、次いで未溶解フェライトを浸出するために強酸浸出または転換処理段階にかけることによって、生産されている。これらの処理工程は、とくにノルウェー特許第108,047号およびフィンランド特許第50,097号に開示されている。これらの処理工程は大気条件の下で行なわれ、その生成物はジャロサイト岩屑であり、その大部分にはか焼物の鉄、鉛、金および銀を含有している。

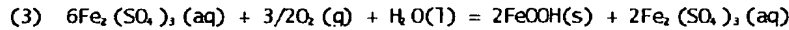
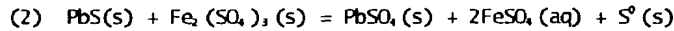
【0004】

20 【発明が解決しようとする課題】最近、亜鉛精鉱を事前の焙焼を行わずに直接浸出する可能性が研究されている。なかでも、主に硫化亜鉛を含有する精鉱の浸出方法がシェリット・ゴードン鉱業社（Sherritt Gordon Mines Ltd.）によって研究され、その研究の結果、ある処理工程が生れている。その工程において、亜鉛精鉱はオートクレーブにて2段階に、あるいはいくつかの区画を有するオートクレーブにて浸出される。この工程は、例えば論文「硫化物の浸出と鉄の沈殿における最近の進歩」MI NETEK 50の論文誌：鉱物科学と技術に関する国際会議（南アフリカ、サントン（Sandton），1984年3月26～30日）に記載されている。シェリット・ゴードン鉱業社は前記の方法を酸素-硫酸加圧浸出方法として説明している。その結果として、鉄はジャロサイトとして得られ、またその中には鉛と貴金属類が含有されている。その精鉱に硫化物の形で含有されているイオウはイオウ元素として処理工程で回収されるが、それは浮選される。この利点は、焙焼設備や硫酸設備が省略される点にある。

40 【0005】貴重な材料の回収率を改善するため、他の方法も開発が試みられている。その一つは、F.レトウスキー（Letowski, F.）の論文「複合硫化物含有鉱石の浸出と浮選処理」CIM抄報、1987年10月、第80巻、第906号、第82～87節に記載されている。この論文は亜鉛精鉱の浸出と浮選の直接同時処理を説明している。このようにして、硫酸第二鉄溶液を用いた亜鉛精鉱の直接浸出は浮選と組み合わせられた。酸素もまたその溶液に投入される。この組合せの結果、次の反応に従って、亜鉛は溶解されて可溶性硫酸亜鉛となり、非可溶性硫酸鉛が作り出され、イオウと非可溶性硫化物は浮選するために、分留される。

*





非浮選分留においては、とくに非溶解性硫酸鉛と鉄が残留する。精鉱に含まれる単体のイオウや金、銀のような貴金属類は浮選分留で分離され、現在では回収可能になっている。鉛は、塩化物浸出によって非浮選分留から回収される。この反応で生じた硫酸第一鉄は、現在では酸素の分圧を高くすることにより硫酸第二鉄に再生されると同時に、過剰な鉄はゲータイトとして沈殿される。

【0006】現有の工業施設を近代化する場合、あるいは原料の主成分が一部しか変わらない場合には、現有施設と処理工程をできる限り利用することが有利である。このことは本発明による新方法の正に出発点である。すなわち、純粋の亜鉛精鉱のほか、本発明では少なくとも部分的に、例えば鉛含有バルク精鉱を使うと同時に、焙焼設備や浸出設備などの既設の設備を利用する。

【0007】本発明はこのような従来技術の欠点を解消し、湿式冶金による亜鉛生成に関連して、種々の貴重な材料を回収するための方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は上述の課題を解決するため、様々な種類の原料を大気条件の下で行なわれる処理工程の種々の段階に投入することにより、鉛、銀および金のような貴重な材料を回収する。ここで、大気条件とは、溶液の沸点よりも低い温度で、かつ通常の大気圧の状態に置かれることをいう。大気条件には、オートクレーブ内に置くことや、大気圧を超える圧力を加えることは含まれない。

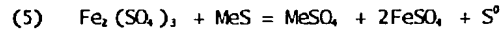
【0009】

【実施例】本発明の方法において、例えば鉛を十分に含まない通常の亜鉛精鉱を従前と同様に焙焼し、亜鉛か焼物を先ず中性浸出にさらし、次いで強酸浸出にさらす。ここで、中性浸出とは、既述のノルウエー特許第108,047号(特公昭49-3370号に相当)等に記載されている浸出法であり、弱硫酸を用いる等の方法によりpHが4.5〜5.0という弱酸性の状態において浸出を行うことをいう。また、強酸浸出段階へは、バルク精鉱あるいは通常の亜鉛精鉱の何れかと、亜鉛電解処理工程において得られた硫酸(返し酸)とが投入されるが、これは中性浸出において溶解しないまま残されたフェライトとバルク精鉱の硫化物の両方を浸出し、硫化鉛を酸化して硫酸鉛にする意図による。硫化物の酸化は、鉛も含めて、主として浸出により行なわれるが、 Fe^{2+} イオン(第二鉄)を利用している。第二鉄の一部、すなわち要求される第二鉄の約15〜20%が次ぎの反応に従ってフェライトの浸出により直接得られる。

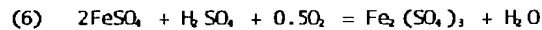
(4) $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
この作り出された第二鉄に関しては、この第二鉄は処理過程に投入されたバルク精鉱の硫化物を上述の反応式1

〜2、すなわち次の反応式(5)に従って酸化する。

【0010】



ここで、Meは亜鉛、鉛、銅または鉄などの金属類のうちの一つを示す。フェライトの浸出において生じた第二鉄だけではバルク精鉱の硫化物の浸出には十分ではないため、この硫化物の浸出に関連して生じる第一鉄が酸素によって次ぎの反応に従って第二鉄に再生利用される。



大気条件の下では、90〜95°Cの温度で、6〜10時間のうちに99%の高い率で亜鉛の回収が達成される。

【0011】強酸浸出段階の初めにおいて、硫酸含有量は高く、約50〜90 g/lに保持されているが、この段階の終りにおいては、10〜25 g/l以内に保たれる。これは、酸含有量を高く、また第二鉄含有量を比較的低く10 g/l以下に保つためであり、これにより鉛はジャロサイトに変化することなく、硫酸塩として沈殿する。もしも最終硫酸含有量がこれよりも低いと、鉄の沈殿段階においてはより適切に沈殿条件を改善することになるが、それと同時に上述の指摘のとおり、鉛と鉄とをジャロサイトとして沈殿させることになる。

【0012】硫化鉛のほか、その残滓は酸化けい素、非溶解硫化物、イオウ元素および貴金属類を含有している。この強酸浸出段階も調整して、溶液を先へ導出する前に、すべての第二鉄を使用し切るようにする。

【0013】強酸浸出からの残滓は、全体として乾式冶金処理に導入することができる。したがって、乾燥した浸出残滓は砂と石灰石と一緒にフラッシュ溶鉱炉へ導入され、そこへはまた酸素も投入される。反応シャフトにおいて、供給材料は酸素と反応するので、その放出熱が供給材料を溶解し、それに含有されている硫酸塩を分解し、そして鉛を部分的に揮発させる。しかし、鉛の大部分は炉の底に堆積した鉛の層から回収されるが、この層はまた貴金属類も含んでいる。砂、石灰石および酸化鉄は、金属性鉛の最上部に形成されたスラグ層の大部分を形成する。鉛塊とスラグは炉から除去され、従来の既知の方法で処理される。

【0014】強酸浸出から得られ、硫酸鉄を含有する溶液は酸化処理段階へ導入され、この酸化処理はオートクレーブにおいて既知の方法で最も実用的に行なわれ、そこから鉄は赤鉄鋼として得られるが、さらに少量のイオウ元素が得られる。硫酸亜鉛溶液はこれらの固形物質から分離される。得られた残滓はさらに浮選にかけられる。その結果、イオウ相と硫化物の残りは主に赤鉄鋼である鉄残滓から分離されるが、この鉄残滓はまた少量のゲータイトやジャロサイトも含んでいる。上述の方法は処理工程図の図1に示す。

【0015】強酸浸出段階において要求されることは、

高い酸含有量によりその浸出が促進される亜鉛フェライトと、高い第二鉄含有量によりその浸出が促進される硫化亜鉛の両方ができるかぎり完全に溶解されることである。その浸出段階において要求されるもう一つのこと、は、硫酸第一鉄溶液を作ることであり、その溶液の硫酸含有量は鉄を赤鉄鋼として沈殿させるため、できるかぎり低いことである。これらの要求条件の両方を満たすため、強酸浸出段階は二段階処理にすることが可能である。

【0016】第一段階においては、フェライトは反応式(4)に従って浸出され、また第二段階ではそこで生じた第二鉄は未溶解のままで残っていた硫化物を反応式(1)、(2)および(5)に従って酸化する。第一段階の硫酸含有量は、この段階へ導入される返し酸によって、50～90 g/lとかなり高く維持される。第一段階には酸素は供給されないが、それによってより簡易な形式のリアクタが使用できる。最終浸出残滓はこの第一段階から排出され、また溶液は第二段階に入る。

【0017】バルク精鉱および(または)亜鉛精鉱が強酸浸出の第二段階に投入される。この段階において、浸出は酸素によって行なわれる。すなわち、まず反応式(6)があり、ここでは二価第一鉄が酸化されて三価第二鉄にされ、次いで反応式(1)、(2)および(5)により硫化物が酸化されて硫酸塩にされる。この段階で、硫酸含有量はかなり低く、約10～25 g/lとなる。この段階において、第二鉄が、硫化物の浸出のため、溶液中に存在するはずであるが、鉄の沈殿条件に関連して、この鉄は第一鉄の形で存在しなければならない。したがって、第二鉄を還元するために、この段階の終りに少量の精鉱が追加される。その精鉱の追加量は、この段階に追加されるバルク精鉱の量に対して、少量となる。以後、残滓と溶液とは分離される。残滓は第一強酸浸出段階へ導入され、溶液は鉄沈殿段階へ導入される。強酸浸出から得た残滓は乾式冶金処理にかけられ、そこで貴金属類が鉛塊から回収される。この実施例は処理工程図の図2に示す。

【0018】ここまでは、強酸浸出から得た残滓を乾式冶金処理にかけける工程を説明してきたが、残滓はまた浮選することも可能である。浮選分留部分はイオウ元素と溶解しないで残った少量の硫化物とを含んでいる。非浮選分留部分においては、とくに硫酸塩、珪酸塩および貴金属類の一部が残っている。この分留部分は乾式冶金処理にかけて、鉛や貴金属類を回収することができる。

【0019】強酸浸出工程に投入される精鉱がバルク精鉱あるいは亜鉛精鉱の何れであっても、また黄鉄鉱 FeS_2 を含有する場合、これは浸出の間には溶解されないが、浸出の後に黄鉄鉱として浮選処理にかけられる。浮選処理において、この黄鉄鉱はイオウ元素とともに浮選されるが、黄鉄鉱とイオウ元素の浮選は非常に困難なことが多い。黄鉄鉱はとくに貴重な材料ではないが、貴金属類

が伴っていがちである。したがって、分離された黄鉄鉱は貴金属類を回収するための処理を行なわなければならない。一つの方法は、この黄鉄鉱を焙焼処理に投入することである。黄鉄鉱の処理により発生する難点は、強酸浸出へ投入される材料を、例えば回転炉においては黄鉄鉱を浸出する前に過熱することによって回避することができる。約800℃の温度で加熱すると、黄鉄鉱はピュロタイト FeS に分解するが、その他の硫化物はまだ分解されない。この加熱は、黄鉄鉱に含まれている硫黄を燃焼させること、または何らかの外部燃料を使用することのいずれかで行なうことができる。ピュロタイトはその他の硫化物とちょうど同じように強酸浸出において溶解される。そこで、浮選後のイオウ元素と硫化物の分離は、硫化物の量が極少量であるため、簡単な澄清濾過工程となる。しかし、貴金属類の一部は、なおこれらの硫化物に伴っているため、イオウ元素から分離された硫化物は黄鉄鉱の焙焼あるいは分解のいずれかへ循環される。

【0020】黄鉄鉱の分解以外にも、予熱することは他にもいくつかの利点があり、なかでも、精鉱に含まれる亜鉛処理に有害な有機物質、例えば腐食質剤や浮選剤を除去するために予熱は利用される。このような亜鉛処理に有害な塩化物やフッ化物の一部はまた予熱を行なっている間にも除去される。この処理工程の実施例は図3の処理工程図に示されている。

【0021】上述のように、強酸浸出から得られた溶液は、硫酸亜鉛溶液を分離するとともに鉄を赤鉄鋼として沈殿させるオートクレーブ処理に導入される。種々の段階から得られた硫酸亜鉛溶液は、通常の溶液澄清処理にかけられ、次いで亜鉛電解処理にかけられる。

【0022】

【発明の効果】本発明による方法の利点のうちとくに指摘したいことは、亜鉛施設にある既設の通常の設備を使用することが可能であるため、高価なオートクレーブの技法を回避することができることである。硫化物としての精鉱の全量を大気条件下で浸出するには極端に長い時間的手間が必要であるが、その精鉱の一部だけが、それが通常の亜鉛精鉱あるいはバルク精鉱の何れであっても、焙焼後の材料を処理する段階へ投入される場合は、その設備にわずかな変更を行なうだけでよい。本発明によれば、本方法において、新しいリアクタは酸素が投入される段階にしか必要としない。したがって、例えば強酸浸出の第一段階においては、既存のリアクタを単独で使用することができ、また強酸浸出の第二段階においては、それらのリアクタの一部だけが新しいものと交換される。

【0023】本願発明は、亜鉛製造施設を拡充しなければいけないという状況の下で、開発されたものである。このような状況は通常、亜鉛製造施設のうち、焙焼設備の処理能力が限界に達したために生じる。本願発明の方法においては強酸浸出工程に、焙焼していない亜鉛精鉱

を投入するため、焙焼設備の処理能力を超えた分の亜鉛精鉱を強酸浸出工程において処理することができる。すなわち、本願発明においては、亜鉛製造施設の処理能力を大きくすることを目的の1つとして、焙焼していない亜鉛精鉱が強酸浸出工程に投入されている。

【0024】焙焼していない亜鉛精鉱を強酸浸出工程に投入する第2の目的は、従来技術に係わるジャロサイト法（例えば、本願明細書に記載しているノルウエー特許第108,047号、フィンランド特許50,097号に述べられている方法）が有する問題を解決するためである。

【0025】従来技術に係わるジャロサイト法においては、か焼物中の亜鉛フェライトを溶かすための強酸浸出工程が終了したときに20～35g/lの鉄が溶液に含まれている。この溶液から鉄をジャロサイトとして沈殿させるために、か焼物を用いて、この溶液を中和することが行われ、その結果、溶液中の酸の量は3～5g/lとなる。この中和工程において使われるか焼物の量は、しばしば、か焼物自体の中和浸出工程（酸化亜鉛を溶かす工程）に供されるか焼物の量とほぼ同じ量となる。

【0026】この従来技術に係わるジャロサイト法の問題の1つは、ジャロサイトを沈殿させる工程に用いられるか焼物が亜鉛フェライトを含むということである。その結果、この工程が終了した時点においては酸性度が低下しているため、中和に用いられたか焼物中の亜鉛フェライトとしての亜鉛が、亜鉛フェライトのまま回収されずに残っている。そのため、この工程に引き続いて、当該亜鉛フェライトを回収する工程を設けることが必要と

なる。

【0027】一方、本願発明においては、亜鉛精鉱を焙焼することなく、直接、亜鉛精鉱を強酸浸出工程に供給する（図1を参照）。亜鉛フェライトは、亜鉛精鉱を焙焼することにより生成されるため、本願発明の強酸浸出工程に供給される亜鉛精鉱は亜鉛フェライトを含まない。その結果、強酸浸出工程に供給された亜鉛精鉱中の亜鉛は、強酸浸出工程において(5)式のように反応し、すべて回収することができる。この点で、本願は、従来のジャロサイト法と異なり、亜鉛フェライトを処理するための追加の工程を、強酸浸出工程の後ろに設ける必要がない。これが本願発明において、焙焼していない亜鉛精鉱を強酸浸出工程に供給する1つの理由である。

【0028】本発明による他の基本的な点は、この新開発による処理方法では、以前にはジャロサイトと一緒に、大気条件下での浸出またはオートクレーブ浸出により失われていた貴重な材料を回収することができることである。また本発明の他の利点は、硫化物精鉱に含まれるイオウ分を酸化イオウでなくイオウ元素として回収することである。

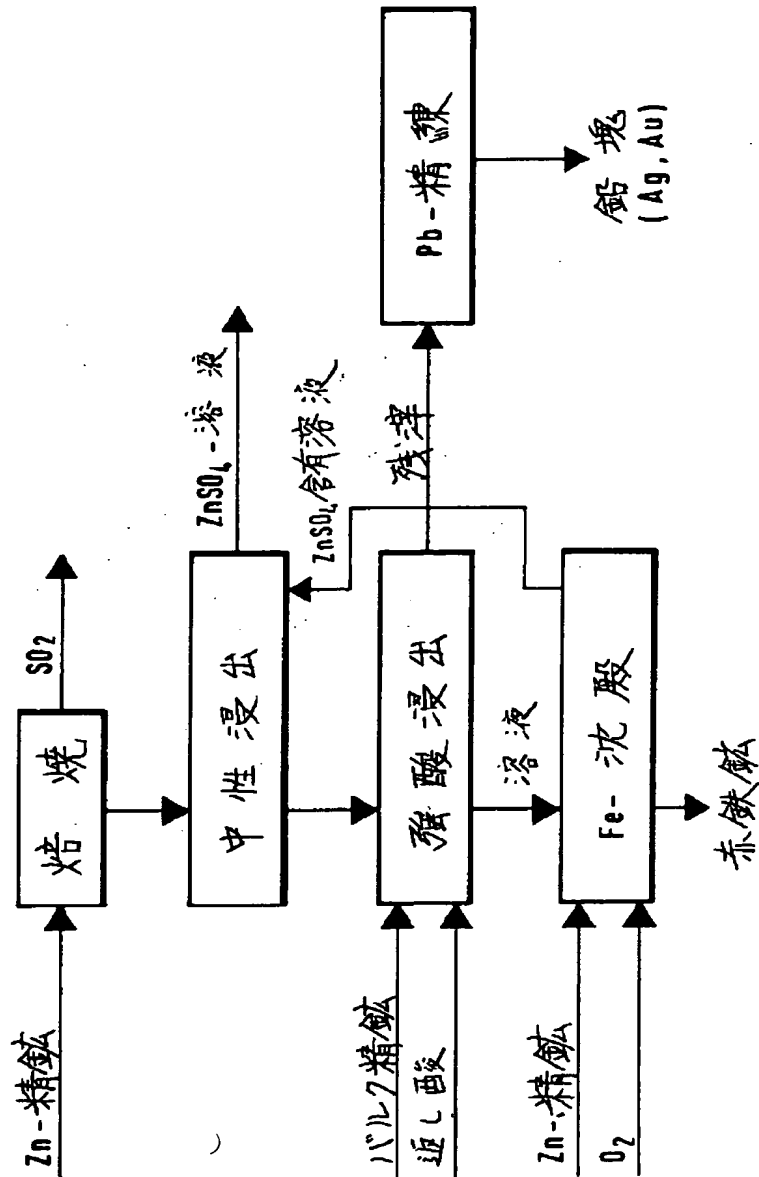
【図面の簡単な説明】

【図1】強酸浸出が第一段階で行なわれる場合の本発明による処理の工程図である。

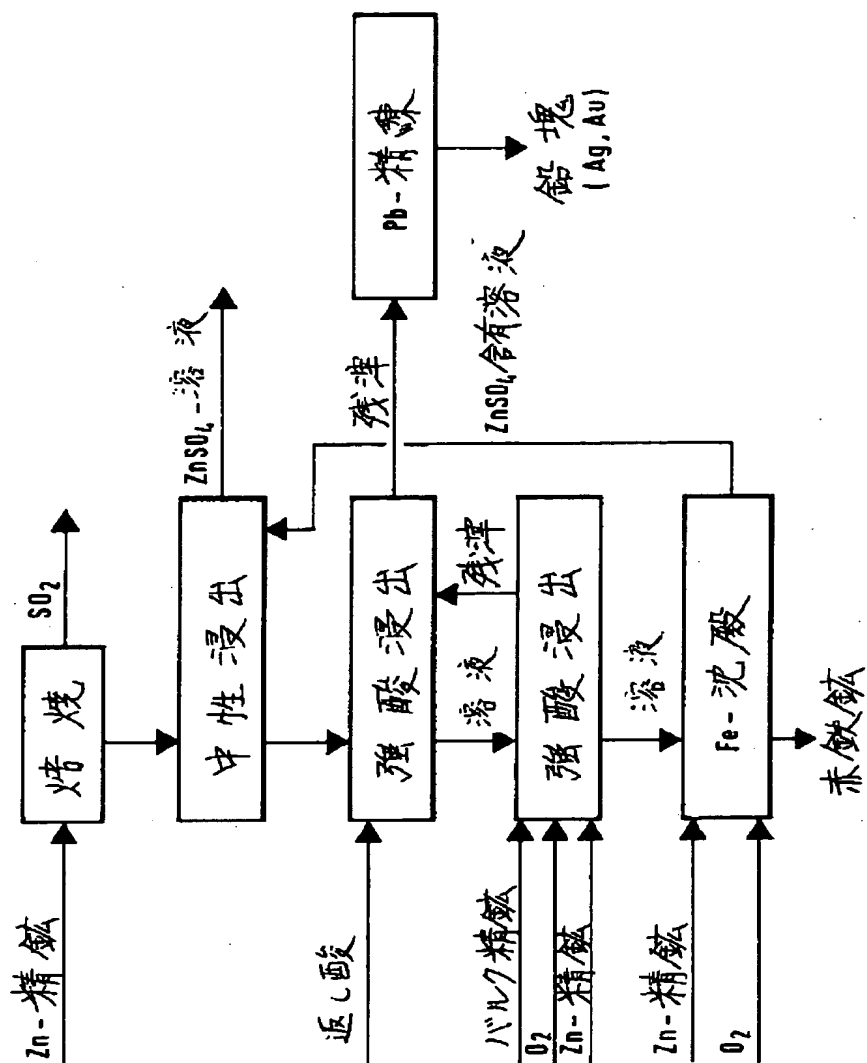
【図2】強酸浸出が第二段階で行なわれる場合の本発明による処理の工程図である。

【図3】強酸浸出に投入される精鉱が黄鉄鉱の分解処理にかけられる場合の本発明による処理の工程図である。

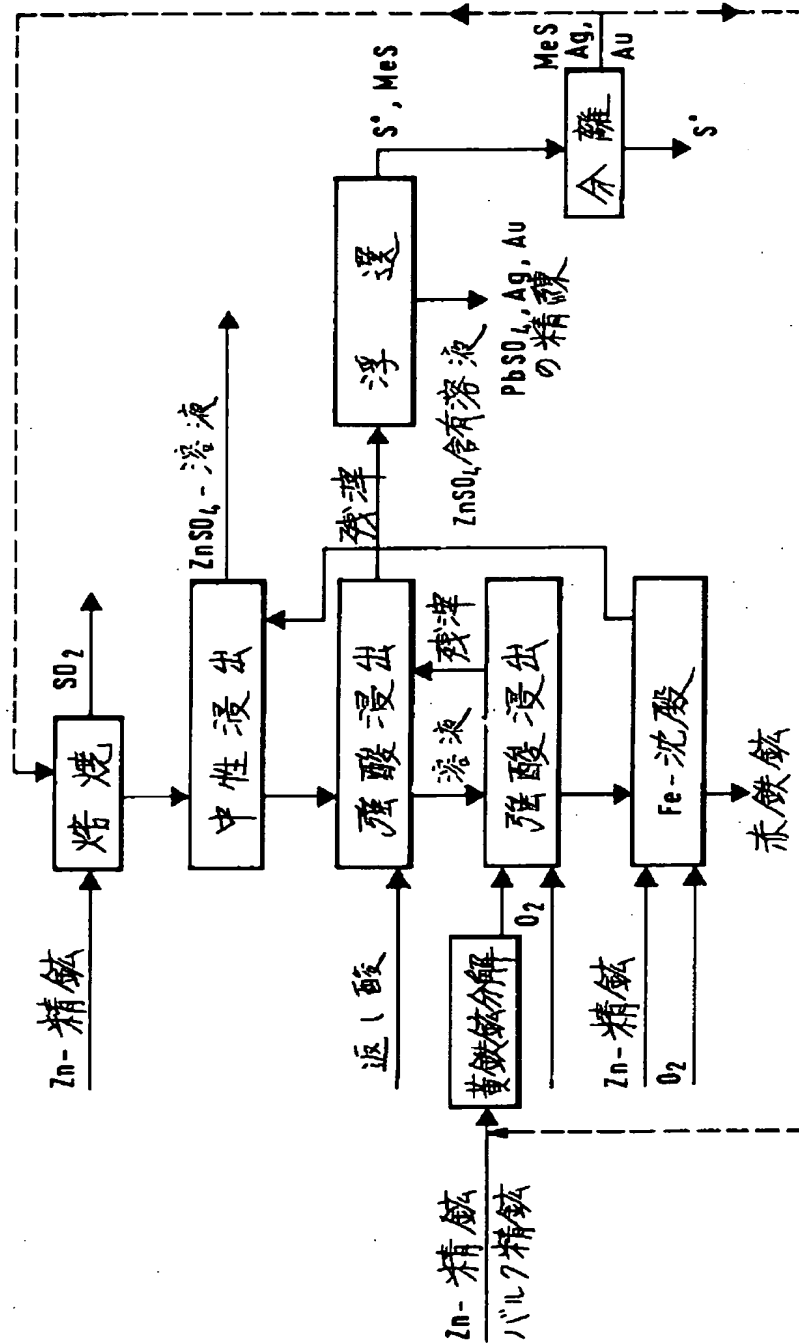
【図1】



【図2】



【図3】



(9)

特許2856933

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C22B 13/00

C22B 11/00

C22B 19/00